

2003.7.17 2003

(1) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

SAO 1798  
(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年7月17日 (17.07.2003)

PCT

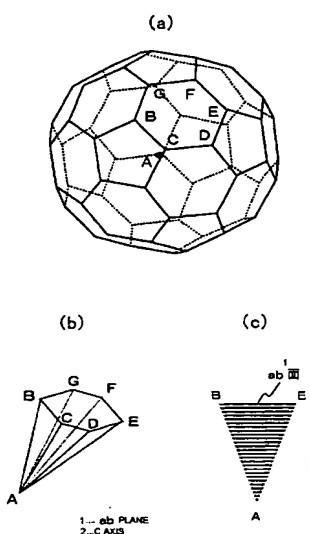
(10) 国際公開番号  
**WO 03/057624 A1**

(51) 国際特許分類7:	C01B 31/04		CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町4丁目1番8号 Saitama (JP). 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港区 芝5丁目7番1号 Tokyo (JP). 財団法人産業創造研究所 (INSTITUTE OF RESEARCH AND INNOVATION) [JP/JP]; 〒113-0034 東京都 文京区 湯島1丁目6番8号 Tokyo (JP).
(21) 国際出願番号:	PCT/JP02/13304		(72) 発明者; および
(22) 国際出願日:	2002年12月19日 (19.12.2002)		(75) 発明者/出願人(米国についてのみ); 飯島 澄雄 (IIJIMA,Sumio) [JP/JP]; 〒468-0011 愛知県 名古屋市 天白区平針1-1110-4 O 2 Aichi (JP). 湯田坂 雅子 (YUDASAKA,Masako) [JP/JP]; 〒300-2635 茨城県 つくば市 東光台2-8-3 Ibaraki (JP). 小海文夫 (KOKAI,Fumio) [JP/JP]; 〒305-0045 茨城県 つくば市 梅園2-14-27 Ibaraki (JP). 高橋邦充
(25) 国際出願の言語:	日本語		
(26) 国際公開の言語:	日本語		
(30) 優先権データ: 特願2002-1848	2002年1月8日 (08.01.2002)	JP	
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について); 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY			

[続葉有]

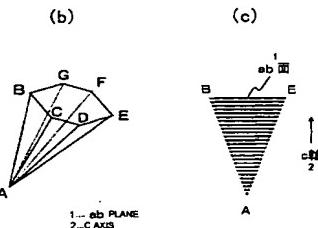
(54) Title: NANO-GRAPHITE SPHERICAL MATERIAL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: ナノグラファイト球状体とその製造方法



(57) Abstract: A nano-graphite spherical material which has a structure wherein a plurality of polygonal pyramids of multilayer graphite are arranged without clearance, taking their apexes as a center and the external form thereof is nearly spherical as a whole or as a part; and a method for preparing the nano-graphite spherical material which comprises irradiating a carbon target with a CO<sub>2</sub> laser in an inert gas atmosphere under a pressure of 5 to 10 atm, to thereby generate the carbon in an atomic or cluster form having a temperature of 1000 °C or higher.

(57) 要約:



5～10気圧の不活性ガス雰囲気中で、炭素ターゲットにCO<sub>2</sub>レーザーを照射することで、1000°C以上の原子あるいはクラスター状の炭素を発生させることで、複数の多角錐状の多層グラファイトがその頂点を中心にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が、全体としてもしくは一部として略球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を得る。

WO 03/057624 A1



(TAKAHASHI,Kunimitsu) [JP/JP]; 〒278-0051 千葉  
県 野田市 七光台 344-1 ファミール野田 514  
Chiba (JP).

(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA,Toshio); 〒150-0042  
東京都 渋谷区 宇田川町 37-10 麻仁ビル 6階  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイドスノート」を参照。

## 明 細 書

### ナノグラファイト球状体とその製造方法

#### 技術分野

この出願の発明は、ナノグラファイト球状体とその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、研磨材、潤滑材等として有用で、化学的に安定で柔らかく、ナノメートルオーダーの微細な球状体であるナノグラファイト球状体と、その直径および形状を制御して製造することができるナノグラファイト球状体の製造方法に関するものである。

#### 背景技術

従来より、研磨材あるいは潤滑材等として、金属、セラミックスあるいは高分子からなるナノメートルオーダーの微細な球状体が使用されている。

これらの微細な球状体のうち、金属製のものは、製造が比較的容易で、研磨材等として適度な硬度を有しているものの、酸化され易く、化学的安定性に乏しいといった欠点がある。また、セラミックス製のものは、硬度が高すぎるために被研磨物等を傷をつけやすく、また脆いために割れやすく、さらには大きさを制御して製造するのが難しいといった欠点を有している。そして高分子製のものについては、柔らかいために被研磨物等を傷つけないものの、熱や機械的衝撃に弱いといった欠点がある。そして、これらの球状体はいずれも、他の形状に変形することが困難であり、また互いを接着するためには接着剤等や、特別な熱処理等を必要としていた。

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、研磨材、潤滑材等として有用で、化学的に安定で柔らかく、ナノメートルオーダーの微細な球状体であるナノグラファイト球状体と、その直径および形状を制御して製造することができるナノグラファイト球状体の製造方法を提供することを課題としている。

## 発明の開示

そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

すなわち、まず第1には、この出願の発明は、複数の多角錐状の多層グラファイトがその頂点を中心にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が、全体としてもしくは一部として略球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を、そして第2には、複数の多角錐台状の多層グラファイトがその頂面を中心側にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が全体としてもしくは一部として、中空の略球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を提供する。

そして、この出願の発明は、上記のナノグラファイト球状体について、第3には、最大外径が $1 \sim 1000\text{ nm}$ であることを特徴とするナノグラファイト球状体を、第4には、略楕円球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を、第5には、略半球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を、第6には、グラファイト層のc軸が、略球形の表面に対して $90 \pm 30^\circ$ の間の角度であることを特徴とするナノナノグラファイト球状体を提供する。

一方で、この出願の発明は、第7には、上記いずれかのナノグラファイト球状体の製造方法であって、 $1000^\circ\text{C}$ 以上の原子あるいはクラスター状の炭素を、 $5 \sim 10$ 気圧の不活性ガス雰囲気中に放出することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を提供する。

さらに、この出願の発明は、上記の発明のナノグラファイト球状体の製造方法において、第8には、 $5 \sim 10$ 気圧の不活性ガス雰囲気中で、炭素ターゲットに $\text{CO}_2$ レーザーを照射することで、 $1000^\circ\text{C}$ 以上の原子あるいはクラスター状の炭素を発生させることを特徴とする製造方法を、第9には、不活性ガスの種類、圧力あるいは温度を変化させることでナノグラファイト球状体の最大外径を制御することを特徴とする製造方法を提供する。

加えて、この出願の発明は、第10には、上記いずれかの方法で

得られたナノグラファイト球状体のグラファイト層を剥離することで、ナノグラファイト球状体の大きさおよび形状を変化させることを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第11には、ナノグラファイト球状体のグラファイト層を剥離することで、略楕円球形あるいは略半球形のナノグラファイト球状体とすることを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第12には、ナノグラファイト球状体を液溶媒中に分散させて攪拌することで、グラファイト層を剥離することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第13には、ナノグラファイト球状体を気体とともに容器中に閉じ込めて攪拌することで、グラファイト層を剥離することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第14には、ナノグラファイト球状体を2枚の平滑面の間に挟んで研磨することで、グラファイト層を剥離することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法をも提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、この出願の発明が提供するナノグラファイト球状体の(a)外形、(b)構成単位、および(c)構成単位の断面を、模式的に例示した図である。

図2は、この出願の発明が提供するナノグラファイト球状体の(a)全体像、(b)構成単位、および(c)構成単位の断面を、模式的に例示した図である。

図3は、この出願の発明のグラファイトナノ球状体の走査型電子顕微鏡(SEM)像を例示した写真である。

図4は、この出願の発明のグラファイトナノ球状体のラマンスペクトルを例示した図である。

図5は、この出願の発明のグラファイトナノ球状体の透過型電子顕微鏡(TEM)像を例示した写真である。

図6は、この出願の発明のグラファイトナノ球状体の透過型電子顕微鏡(TEM)像を例示した写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

まず、この出願の発明が提供するナノグラファイト球状体は、複数の多角錐状の多層グラファイトがその頂点を中心にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が、全体としてもしくは一部として略球形であることを特徴としている。図1(a)～(c)に、このナノグラファイト球状体の構造の一例を模式的に例示した。

(a)は、この出願の発明のナノグラファイト球状体の外形を例示した図である。(b)は、このナノグラファイト球状体の構成単位である多層グラファイトの形状を示し、(c)はその断面図である。

より具体的には、この出願の発明のナノグラファイト球状体は、たとえば(b)に示すような多角錐A-B C D E F G状の多層グラファイトが一つの構成単位となり、この多層グラファイトが複数、(a)に示すようにその頂点Aを中心とし、底面B C D E F Gを外側にして互いに隙間なく配置されたような構造を有している。この多角錐状の多層グラファイトの底面の大きさ(たとえばB Eの長さ)は、およそ50～100nm程度であると考えられる。そして、全体としては、直径が1～1000nm程度のナノメートルオーダーで、(a)に示したような略球形である。なお、この出願の発明における略球形との表現は、正確には略多面形(略多面体)であって、厳密な球状を示すものではない。しかし、この出願の発明のナノグラファイト球状体は複数の多層グラファイトからなるため全体としてほぼ球状とみることができること、また、新規なグラファイト構造体としてのこの出願の発明のナノグラファイト球状体の特徴的な形状を最も適切に表現し得ることから、略球形との表現を使用している。

このナノグラファイト球状体において、構成要素である多層グラファイト各々の底面の大きさおよび高さ等がほぼ一定である場合には、その外形は、前記のとおり全体として略球形となる。一方で、構成要素である多層グラファイトの各々の底面の大きさや高さ等が異なる場合には、一部として略球形で、全体としては様々な形状のナノグラファイト球状体が実現されることになる。たとえば、具

体的には、長径が1～1000nm程度の、任意の略楕円球状等が実現される。また、このような略球形あるいは略楕円形等のナノグラファイト球状体において、構成単位である多角錐状の多層グラファイトの一部が欠如したような特異な形状のナノグラファイト球状体や、たとえば半球分だけ欠如したような、半球形のナノグラファイト球状体等も実現される。

また、図1(a)～(c)に対応して、図2(a)～(c)に、この出願の発明のナノグラファイト球状体の構造の別の一例を模式的に例示した。このナノグラファイト球状体は、図2(b)に示したように、構成要素である多層グラファイトが多角錐台H I J K L M-B C D E F G状となっている。すなわち、図1における多角錐A-B C D E F Gから先端部の多角錐A-H I J K L Mが欠如した形状である。この多角錐台状の多層グラファイトの底面の大きさ(たとえばB Eの長さ)は、上記と同じく、およそ50～100nm程度であると考えられる。そしてこの多角錐台状の多層グラファイトが、たとえばその頂面H I J K L Mを中心側にし、底面B C D E F Gを外側にして互いに隙間なく配置され、全体としては、(a)に示したように、直径が1～1000nmで中空の略球形を形成している。

このような中空構造のナノグラファイト球状体においても、前記のとおり、構成要素である各多層グラファイトの底面の大きさおよび形状等がほぼ一定である場合には全体としての外形は略球形となり、構成要素である多層グラファイトの大きさおよび形状が異なる場合には、一部としての略球形で全体として様々な形状のナノグラファイト球状体が実現される。たとえば、略楕円形や略半球形、さらには特異な形状のナノグラファイト球状体等が実現される。

そして、これらのこの出願の発明のナノグラファイト球状体において、図1(c)および図2(c)に示したように、多層グラファイトの結晶a b面は底面B C D E F Gと平行であり、結晶c軸は底面B C D E F Gに対して90°±30°の間の角度となっている。すなわち、この出願の発明のナノグラファイト球状体において、グラファイト層のc軸は、ナノグラファイト球状体の表面に対して9

0 ± 30° の間の角度であることを特徴としている。

なお、図1 (b) および図2 (b) では、構成単位である多層グラファイトの多角錐あるいは多角錐台の底面形状が六角形B C D E F Gの場合を例示している。これは、グラファイトの結晶が六方晶であるために多層グラファイトの各層が六角形となることが多いためであるが、構成単位であるグラファイト層の多角錐あるいは多角錐台の底面形状は必ずしも六角錐に限定されない。また、一つのナノグラファイト球状体において、構成単位である各多層グラファイトの形状が同一である必要はなく、様々な多角錐状あるいは多角錐台状のものが混在していてもよい。

またこの出願の発明のナノグラファイト球状体において、構成単位である各多層グラファイト間は、ファンデルワールス力でつながっている場合と、化学結合している場合とがある。この場合の化学結合は、たとえば、異なる構成単位に属するグラファイト層の端同士が炭素の s p 2 六員環結合で結合していくてもよいし、あるいは s p 2 六員環結合以外の結合様式を介して結合していくてもよい。

以上のようなナノグラファイト球状体は、この出願の発明のナノグラファイトの製造方法により製造することができる。すなわち、この出願の発明のナノグラファイト球状体の製造方法は、1000℃以上の原子あるいはクラスター状の炭素を、5～10気圧の不活性ガス雰囲気中に放出することを特徴としている。

この1000℃以上の原子あるいはクラスター状の炭素は、たとえば、5～10気圧の不活性ガス雰囲気中で、炭素ターゲットにCO<sub>2</sub>レーザーを照射することで発生させること等が、好適な例として例示される。不活性ガスとしては、たとえば、He, Ar, Neなどの希ガス等を使用することができる。

また、この出願の発明においては、不活性ガスの種類、圧力あるいは温度を変化させることで、ナノグラファイト球状体の最大外径を制御することが可能とされる。たとえば、不活性ガスの種類を分子量の小さいものにするほど、不活性ガスの圧力を5～10気圧程度の範囲で低くするほど、また、不活性ガスの温度を1700℃～200℃程度の範囲で低くするほど、得られるナノグラファイト球状

体の最大外径を小さくすることができる。

これによって、この出願の発明の略球状のナノグラファイト球状体および中空構造を有する略球状のナノグラファイト球状体を同時に得ることができる。

また、この出願の発明のナノグラファイト球状体は、その構造から、略球形以外にも、たとえば、略楕円球状や半球状等の多様な形状のものを製造することができる。たとえば、略楕円球状のナノグラファイト球状体は、略球状のナノグラファイト球状体における構成要素である多層グラファイトの表面層を、全体として楕円球形になるように剥がすことで、製造することができる。このとき、剥がすグラファイト層の数や剥がす位置により、任意の大きさおよび形状のナノグラファイト球状体を得ることができる。もちろん、略球状のナノグラファイト球状体の表面のグラファイト層を均一に剥がすことにより、さらに最大外径の小さなナノグラファイト球状体を製造することもできる。また、このナノグラファイト球状体の構成要素である多角錐状のグラファイト層をたとえば約半球分だけ剥がすことにより、半球状のナノグラファイト球状体等を製造することも可能である。

グラファイト層を剥がす手段としては、様々な方法を考慮することができる。たとえば、このナノグラファイト球状体を液溶媒中に分散させ、振とう機等により激しく攪拌することで、表面のグラファイト層を1～数層ずつ剥離することができる。この場合の液溶媒としては、水、二硫化炭素、酸等の無機溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素やアルコール、エーテル、およびその誘導体等の有機溶媒、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリエチレン(PE)、ポリ塩化ビニル(PVC)等の高分子およびこれらの混合物等を使用することができる。また、ナノグラファイト球状体を、不活性ガス、窒素、酸素等の気体とともに容器中に閉じ込めて激しく攪拌することなどでも、表面のグラファイト層を1～数層ずつ剥離することができる。これらの攪拌には、たとえば、回転数1500 rpm程度の破碎機等を利用することができる。

さらに別の手段としては、たとえば2枚の平滑面の間にナノグラ

ファイト球状体を挟むようにして置き、ナノグラファイト球状体を研磨するようにしてこの2枚の平滑面を運動させることで、表面のグラファイト層を1～数層ずつ剥離することができる。

以上のこの出願の発明の方法により、多様な形状のナノグラファイト球状体を製造することができる。

このようにして得られるこの出願の発明のナノグラファイト球状体は、最大外径が1～1000 nmで容易に制御可能であり、全く新規なナノメートルオーダーの微細な球状体として様々な応用が可能とされる。また、このナノグラファイト球状体は、グラファイト層状構造を有するために高温で安定し、化学的耐食性にも優れている。さらにセラミックスほど硬度が高くなくて脆くなく、高分子ほど柔らかくなく、適度な硬度と機械的強度とを備えている。従って、この出願の発明のナノグラファイト球状体は、たとえば、研磨材、潤滑材等として有用であり、さらに全く新しいナノグラファイト材料を提供するものである。

以下に実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

### 実施例

5～10気圧で変化させたアルゴンガス雰囲気下で、炭素をターゲットとして25 W/cm<sup>2</sup>の高パワーCO<sub>2</sub>レーザーを照射し、4000℃以上の原子およびクラスター状の炭素を発生させたのち急冷し、生成物を回収した。

この生成物を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ均一な大きさの略球形のナノグラファイト球状体が得られていることが確認された。このナノグラファイト球状体の直径は、アルゴン雰囲気圧が5気圧から10気圧へと高くなるにしたがって、100 nmから700 nm程度まで大きくなることが確認された。

アルゴン雰囲気圧を8気圧としたときに得られたグラファイトナノ球状体の走査型電子顕微鏡(SEM)像を図3に示した。グラファイトナノ球状体の純度は90%で、収率は90%であった。また、図4にこのグラファイトナノ球状体のラマンスペクトルを、図

5, 6に透過型電子顕微鏡(TEM)像を例示した。図4のラマンスペクトルでは、 $1582, 1350\text{ cm}^{-1}$ 付近にグラファイト特有のピークがみられ、このグラファイトナノ球状体がグラファイトからできていることが確認された。また、図5, 6からは、ナノグラファイト球状体の表面にはいくつかのグラファイト面の存在が確認された。ラマンスペクトルの2つのピークの強度比より、グラファイト面の大きさは $50 \sim 100\text{ nm}$ 程度と推定でき、図6のTEM像と一致した。

もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

#### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明した通り、この発明によって、研磨材、潤滑材等として有用で、化学的に安定で柔らかく、ナノメートルオーダーの微細な球状体であるナノグラファイト球状体と、その直径および形状を制御して製造することのできるナノグラファイト球状体の製造方法が提供される。

## 請求の範囲

1. 複数の多角錐状の多層グラファイトがその頂点を中心にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が、全体としてもしくは一部として略球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体。
2. 複数の多角錐台状の多層グラファイトがその頂面を中心側にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が全体としてもしくは一部として、中空の略球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体。
3. 最大外径が  $1 \sim 1000 \text{ nm}$  であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のナノグラファイト球状体。
4. 略楕円球形であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれかに記載のナノグラファイト球状体。
5. 略半球形であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれかに記載のナノグラファイト球状体。
6. グラファイト層の c 軸が、略球形の表面に対して  $90 \pm 30^\circ$  の間の角度であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれかに記載のナノナノグラファイト球状体。
7. 請求項 1 ないし 6 いずれかに記載のナノグラファイト球状体の製造方法であって、 $1000^\circ\text{C}$  以上の原子あるいはクラスター状の炭素を、 $5 \sim 10$  気圧の不活性ガス雰囲気中に放出することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法。
8.  $5 \sim 10$  気圧の不活性ガス雰囲気で、炭素ターゲットに C O<sub>2</sub> レーザーを照射することで、 $1000^\circ\text{C}$  以上の原子あるいはクラスター状の炭素を発生させることを特徴とする請求項 7 記載のナノグラファイト球状体の製造方法。
9. 不活性ガスの種類、圧力あるいは温度を変化させることでナノグラファイト球状体の最大外径を制御することを特徴とする請求項 7 または 8 記載のナノグラファイト球状体の製造方法。
10. 請求項 7 ないし 9 いずれかの方法で得られたナノグラファイト球状体のグラファイト層を剥離することで、ナノグラファイト

球状体の最大外径および形状を変化させることを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法。

1 1 . ナノグラファイト球状体のグラファイト層を剥離することで、略楕円球形あるいは略半球形のナノグラファイト球状体とすることを特徴とする請求項 1 0 記載のナノグラファイト球状体の製造方法。

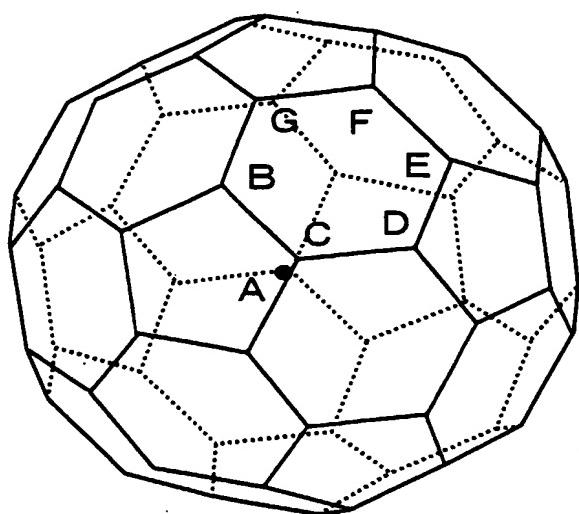
1 2 . ナノグラファイト球状体を液溶媒中に分散させて攪拌することで、グラファイト層を剥離することを特徴とする請求項 1 0 または 1 1 記載のナノグラファイト球状体の製造方法。

1 3 . ナノグラファイト球状体を気体とともに容器中に閉じ込めて攪拌することで、グラファイト層を剥離することを特徴とする請求項 1 0 または 1 1 記載のナノグラファイト球状体の製造方法。

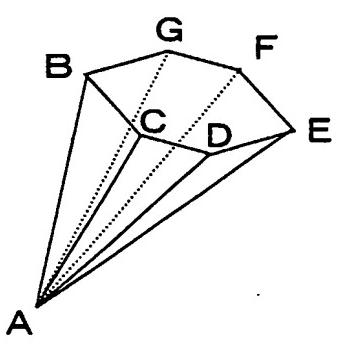
1 4 . ナノグラファイト球状体を 2 枚の平滑面の間に挟んで研磨することで、グラファイト層を剥離することを特徴とする請求項 1 0 または 1 1 記載のナノグラファイト球状体の製造方法。

図 1

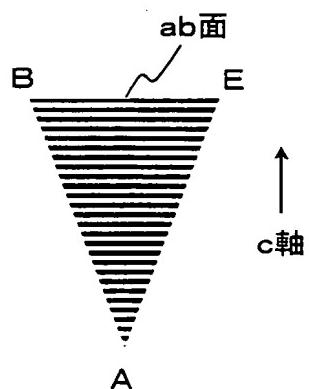
(a)



(b)

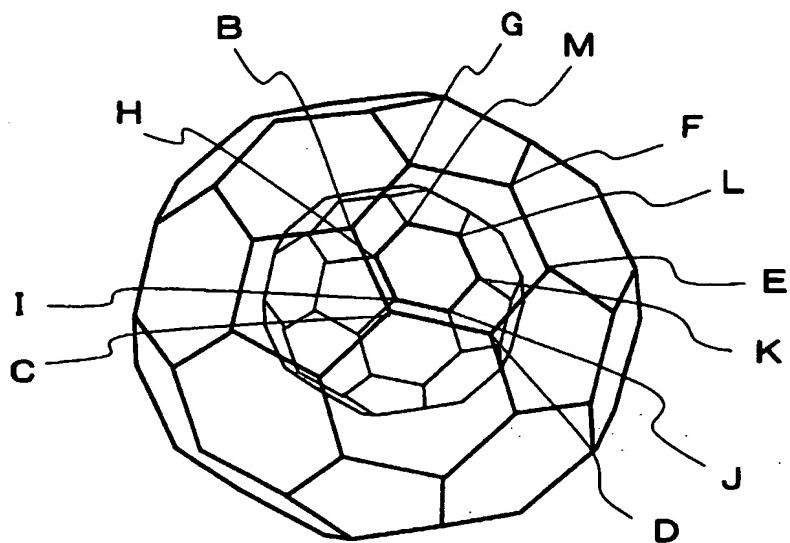


(c)

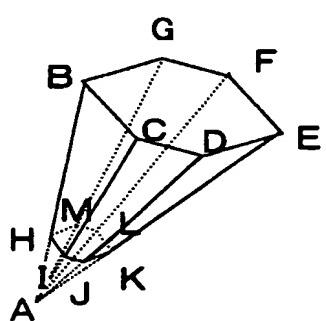


## 図 2

(a)



(b)



(c)

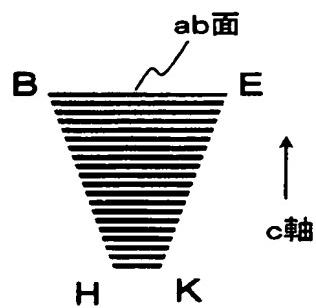
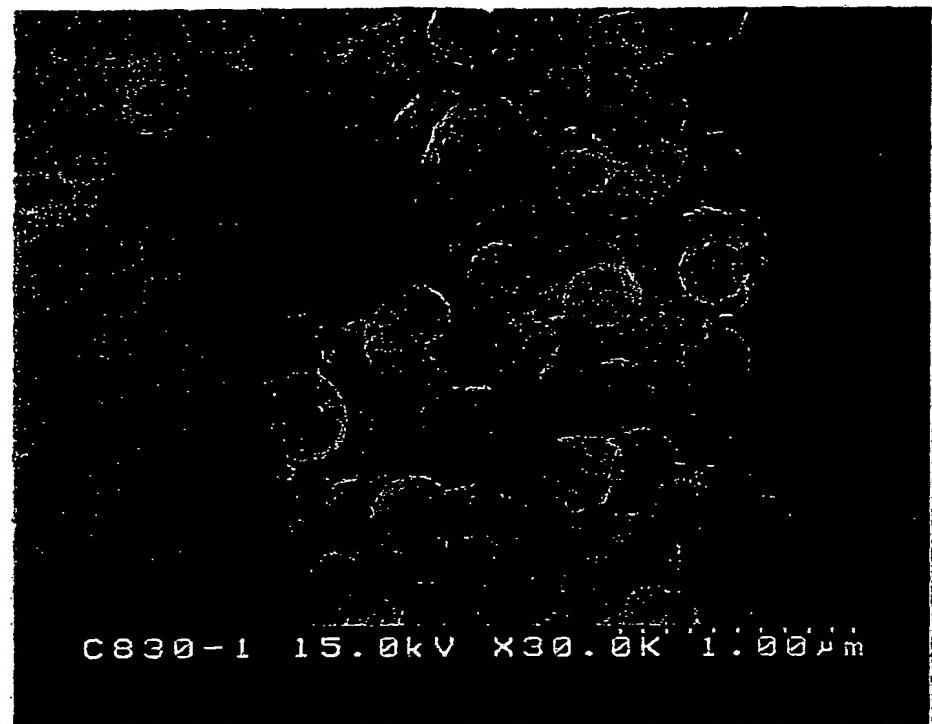
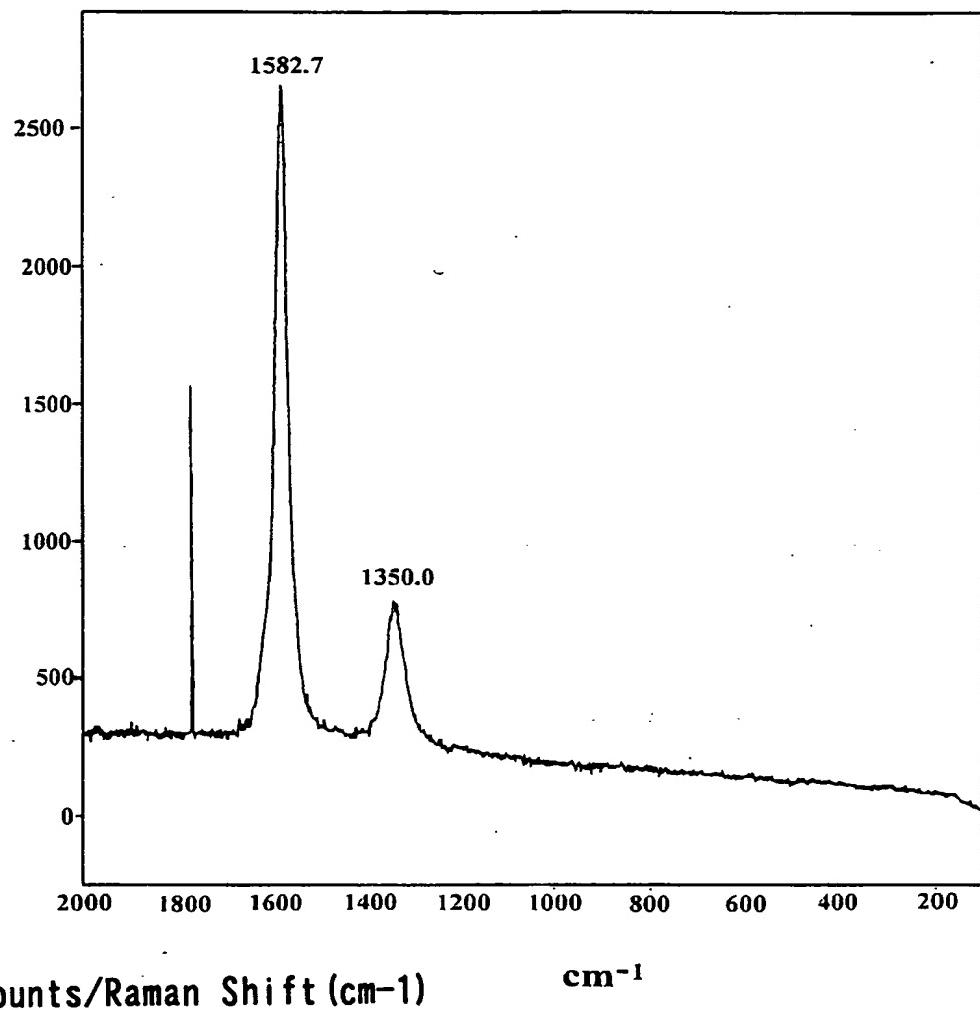


図 3



3 / 6

図 4



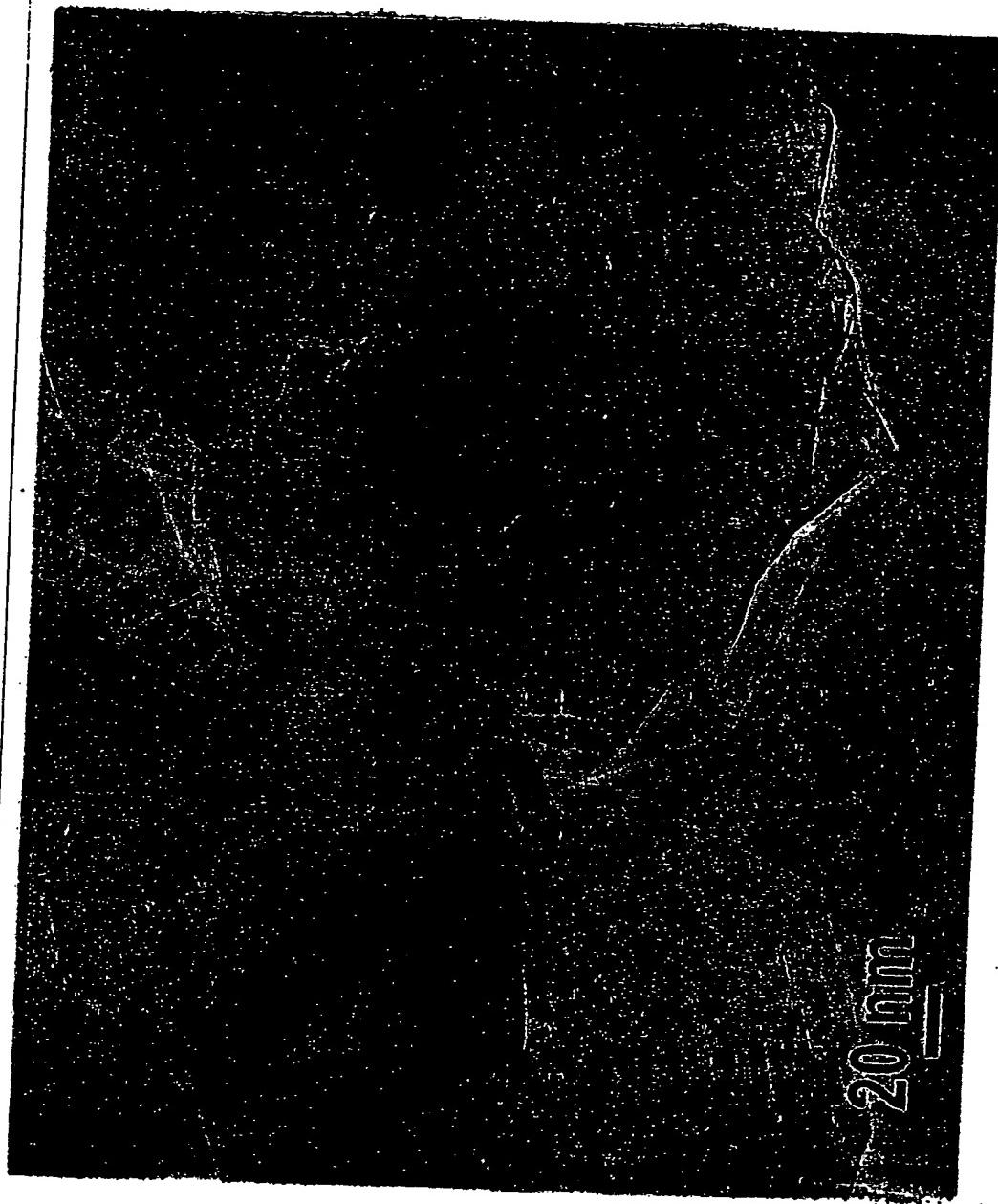
4 / 6

図 5



5 / 6

図 6



6 / 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP02/13304A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02, C01B31/04Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
Web of Science, INSPEC, JOIS  
[(nano)particle, nanographite, (nano)polyhedron]

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X		2-4, 6
A	Yahachi SAITO et al., Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge, Chem.Phys.Lett., 1993, Vol.204, No.3/4, pages 277 to 282	1, 5
A	DANIEL UGARTE et al., Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, Nature, 1992, Vol.359, pages 707 to 709	1-6
A	Daisuke KASUYA et al., Formation of C <sub>60</sub> using CO <sub>2</sub> laser vaporization of graphite at room temperature, Chem.Phys.Lett., 2001, Vol.337, pages 25 to 30	7-14
A	F.KOKAI et al., Emission imaging spectroscopic and shadowgraphic studies on the growth dynamics of graphitic carbon particles synthesized by CO <sub>2</sub> laser vaporization, J.Phys.Chem.B., 1999, Vol.103, pages 8686 to 8693	7-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 March, 2003 (25.03.03)Date of mailing of the international search report  
15 April, 2003 (15.04.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C01B31/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C01B31/02, C01B31/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Web of Science, INSPEC, JOIS  
[(nano)particle, nanographite, (nano)polyhedron]

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	YAHACHI SAITO et al, Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge, Chem. Phys. Lett., 1993, Vol. 204, No. 3/4, p. 277-282	2-4, 6
A	DANIEL UGARTE et al, Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, Nature, 1992, Vol. 359, p. 707-709	1, 5
A		1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

25. 03. 03

## 国際調査報告の発送日

15.04.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

板谷 一弘

4 G 3028



電話番号 03-3581-1101 内線 3416

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	DAISUKE KASUYA et al, Formation of C <sub>60</sub> using CO <sub>2</sub> laser vaporization of graphite at room temperature, Chem. Phys. Lett., 2001, Vol. 337, p. 25-30	7-14
A	F. KOKAI et al, Emission imaging spectroscopic and shadowgraphic studies on the growth dynamics of graphitic carbon particles synthesized by CO <sub>2</sub> laser vaporization, J. Phys. Chem. B, 1999, Vol. 103, p. 8686-8693	7-14